

Printing wiring board(s) having polyimidebenzoxazole dielectric layer(s) and the manufacture thereof**Publication number:** JP11505184T**Publication date:** 1999-05-18**Inventor:****Applicant:****Classification:**

- international: **B32B27/34; C08G73/06; C08G73/18; C08G73/22; C08L79/08; C09J179/04; H01B3/30; H05K1/03; B32B27/34; C08G73/00; C08L79/00; C09J179/00; H01B3/30; H05K1/03; (IPC1-7): B32B27/34; C08G73/06; H05K1/03**

- european: **C08G73/18; C08G73/22; C08L79/08; C09J179/04; H01B3/30C; H05K1/03C2E**

Application number: JP19960534134T 19960502**Priority number(s):** WO1996US06202 19960502; US19950437710 19950509**Also published as:**

WO9636204 (A1)

EP0826294 (A1)

US5670262 (A1)

EP0826294 (A0)

Report a data error here

Abstract not available for JP11505184T

Abstract of corresponding document: **US5670262**

A film of polyimidebenzoxazole (PIBO) having an electrically conductive layer adhered to at least one face thereto, wherein the PIBO film has a tensile strength greater than 200 MPa. A printed wiring board having at least one dielectric layer and at least one circuitry layer wherein at least one dielectric layer is a PIBO film. A printed wiring board (PWB) having at least one polyimidebenzoxazole (PIBO) dielectric layer wherein the PWB has at least one thin dielectric base material layer, at least one thin conductor, at least one narrow conductor width and at least one small diameter via.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-505184

(43) 公表日 平成11年(1999) 5月18日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

B 3 2 B 27/34

B 3 2 B 27/34

C 0 8 G 73/06

C 0 8 G 73/06

H 0 5 K 1/03

6 1 0

H 0 5 K 1/03

6 1 0 N

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平8-534134
(86) (22) 出願日 平成8年(1996) 5月2日
(85) 翻訳文提出日 平成9年(1997) 11月7日
(86) 国際出願番号 PCT/US96/06202
(87) 国際公開番号 WO96/36204
(87) 国際公開日 平成8年(1996) 11月14日
(31) 優先権主張番号 08/437, 710
(32) 優先日 1995年5月9日
(33) 優先権主張国 米国 (US)
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, CN, JP, KR, MX, RU, SG

(71) 出願人 ザ ダウ ケミカル カンパニー
アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッドランド, アボット ロード, ダウ センター 2030
(72) 発明者 デールマン, デービッド エー.
アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッドランド, シルバン 1907
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ポリイミドベンズオキサゾール誘電層を有するプリント配線板及びその製造

(57) 【要約】

少なくとも1面に接着した導電層を有し、200MPaより高い引張強度を有するポリイミドベンズオキサゾール (PIBO) のフィルム。少なくとも1つの誘電層及び少なくとも1つの回路層を有し、この少なくとも1つの誘電層がPIBOフィルムであるプリント回路板。少なくとも1つのポリイミドベンズオキサゾール (PIBO) 誘電層を有し、少なくとも1つの薄い誘電ベース材料層、少なくとも1つの薄い導体、少なくとも1つのせまい導体幅及び少なくとも1つの小さな直径のビアを有するプリント回路板 (PWB)。

【特許請求の範囲】

1. 少なくとも一面に接着された導電層を有し、25℃において200MPaより高い引張強度を有するポリイミドベンズオキサゾール (P I B O) フィルム。

2. 前記P I B Oフィルムの厚さが150 μ m 未満である、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール (P I B O) フィルム。

3. 前記P I B Oフィルムの厚さが50 μ m 未満である、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール (P I B O) フィルム。

4. 前記導電層の厚さが50 μ m 未満である、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール (P I B O) フィルム。

5. 前記導電層の厚さが17 μ m 未満である、請求項4記載のポリイミドベンズオキサゾール (P I B O) フィルム。

6. 前記導電層が、銅、アルミニウムもしくはこれらの合金からなる群より選ばれる、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール (P I B O) フィルム。

7. 前記ポリイミドベンズオキサゾール (P I B O) フィルムが

a) 二無水ピロメリット酸と5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズオキサゾールとの反応生成物、

b) 二無水ピロメリット酸と2,6-(4,4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:5,4-d']ビスオキサゾールとの反応生成物、及び

c) 二無水ピロメリット酸と2,2'-p-フェニレンビス (5-アミノベンズオキサゾール) との反応生成物

からなる群より選ばれる、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール (P I B O) フィルム。

8. 前記ポリイミドベンズオキサゾール (P I B O) フィルムが25℃において0.5GPaより高い弾性率を有する、請求項1記載のポリ

イミドベンズオキサゾール (P I B O) フィルム。

9. 前記ポリイミドベンズオキサゾール (P I B O) フィルムが25℃において250MPaより高い引張強度を有する、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール (P I B O) フィルム。

10. 前記ポリイミドベンズオキサゾール (P I B O) フィルムが25℃において300MPaより高い引張強度を有する、請求項9記載のポリイミドベンズオキサゾール (P I B O) フィルム。

11. 前記ポリイミドベンズオキサゾール (P I B O) フィルムがIPC 650 2.2.4Aにより測定して0.02パーセント未満の永久横方向変形率を有する、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール (P I B O) フィルム。

12. 前記ポリイミドベンズオキサゾール (P I B O) フィルムが-55～125℃においてXY方向に1～7ppm/℃の熱膨張係数 (C T E) を有する、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール (P I B O) フィルム。

13. 前記ポリイミドベンズオキサゾール (P I B O) フィルムが-55～125℃においてZ方向に100ppm/℃未満の熱膨張係数 (C T E) を有する、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール (P I B O) フィルム。

14. 前記ポリイミドベンズオキサゾール (P I B O) フィルムが25℃において5GPaより高い弾性率を有する、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール (P I B O) フィルム。

15. 前記導電層がP I B Oフィルムに直接結合している、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール (P I B O) フィルム。

16. 前記導電層が接着剤によりP I B Oフィルムに接着している、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール (P I B O) フィルム。

17. パネルもしくは加工パネルである、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール (P I B O) フィルム。

18. 少なくとも1つの誘電層及び少なくとも1つの回路層を有し、前記少なくとも1つの誘電層が25℃において少なくとも200MPaの引張強度を有するP I B Oフィルムである、プリント配線板。

19. 前記プリント配線板がシングルサイドプリント配線板である、請求項18記載のプリント配線板。

20. 前記プリント配線板がダブルサイドプリント配線板である、請求項18記載のプリント配線板。

21. 前記プリント配線板が多層プリント配線板である、請求項18記載のプリント配線板。

22. 前記誘電層がP I B Oであり、前記誘電層の厚さが150 μm 未満である、請求項18記載のプリント配線板。

23. 前記誘電層がP I B Oであり、前記誘電層の厚さが50 μm 未満である、請求項22記載のプリント配線板。

24. 少なくとも1つの回路層の厚さが50 μm 未満である、請求項18記載のプリント配線板。

25. 少なくとも1つの回路層の厚さが17 μm 未満である、請求項18記載のプリント配線板。

26. 少なくとも1つの回路層が、銅、アルミニウム又はこれらの合金からなる群より選ばれる、請求項18記載のプリント配線板。

27. 前記誘電層が1 kHz ～1 GHz の周波数範囲において2～3.3の誘電率を有する、請求項18記載のプリント配線板。

28. 前記少なくとも1つの回路層が100 μm 未満のライン幅を有する少なくとも1つの導体を有する、請求項18記載のプリント配線板。

29. 少なくとも1つの回路層が100 μm 未満の導体間隔を有する

少なくとも2つの導体を有する、請求項18記載のプリント配線板。

30. 少なくとも2つの導電性回路層が200 μm 未満の直径を有する少なくとも1つの相互に連結するバイアを有する、請求項18記載のプリント配線板。

31. 少なくとも1つの回路層が0～200 μm の幅を有する少なくとも1つの環状の穴リングを有する、請求項18記載のプリント配線板。

32. 多層プリント回路板が少なくとも1つの誘電接着層を有し、この誘電接着層が

- a) エポキシ、
- b) ポリイミド、
- c) シアネートエステル、
- d) ポリアミド酸、及び

e) 少なくとも1面に結合した接着剤を有するPIBOフィルム
からなる群より選ばれる接着剤又はこの接着剤より誘導されるものである、請求
項21記載のプリント配線板。

33. 前記プリント配線板がIPC 650 2.6.6Bの加熱サイクルテストに合格する、
請求項18記載のプリント配線板。

34. 160 リード/平方インチより高い回路密度を有する、請求項21記載のプリ
ント配線板。

35. マルチチップモジュール(MCM)がICが設置された少なくとも2つの
面を有する、請求項34記載のプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

ポリイミドベンズオキサゾール誘電層を有するプリント配線板及びその製造

本発明は、プリント配線板、及びプリント配線板の製造に用いるパネルにおける基板材料としてのポリマーの使用に関する。

プリント配線板は通常、パネルと呼ばれる少なくとも1種の基本的構成単位より製造されている。パネルは誘電層の1面もしくは両面に接着しかつ完全に覆う導電層からなる特定のサイズのシートである。パネルは通常、長さ300～700mm、厚さ0.3mm未満の薄い正方形もしくは長方形である。一体となった導電層は通常クラッドと呼ばれる。このパネル誘電層は通常ベース材料層と呼ばれる。このクラッドの厚さは通常17～50 μ mである。ベース材料層の厚さは通常75～150 μ mである。ベース材料としては通常エポキシ含浸ガラス繊維マット（ガラスエポキシ）が用いられる。クラッドには通常銅が用いられる。

プリント配線板（PWB）は特定の形状及び大きさのシートであり、電気部品が取り付けられ、コンピュータメモリモジュールのような電子装置を構成する。PWBは、コンデンサー、抵抗器及び集積回路チップ（IC）のような取り付けられた電気部品を電氣的に接続し、かつ機械的に保持する。PWBは前記部品を電源、接地、及びコンピュータのようなより大きな装置に接続する手段も提供する。少なくとも2つのICを有するPWBはマルチチップモジュール（MCM）と呼ばれる。

プリント配線板には3つのタイプ、すなわちシングルサイド、ダブルサイド、及び多層、がある。シングルサイドPWBは1つの誘

電ベース材料層及び1つの回路層を有する。回路層は取り付けられた部品を接続する及び／又はコンピュータのようなより大きな装置の接地もしくは電源に接続する1以上の電気回路を含むPWBの導電層である。ダブルサイドPWBは1つの誘電ベース材料層及び2つの回路層を有する。多層プリント配線板は誘電層と回路層を交互に有する積層体であり、誘電層は誘電ベース材料層もしくは誘電接着層となることができる。誘電接着層は通常、多層PWBの製造に用いられる多くの層を互いに接着するために用いられる。積層する前に、フィルムの形状の誘

電接着層は通常プレプレグと呼ばれる。

回路層はプリント回路（すなわち電気回路）を形成する、いわゆる導体の特徴パターンを有している。導体はプリント配線板層上の導電性の領域である。導体の例は、ライン（ワイヤと類似）、ランド（IC、コンデンサ、及び抵抗器のような電気部品がPWBに接続されている領域）、ビア（少なくとも2つの回路層をつなぐ金属めっきされた穴）及び環状リングを含む。環状リングは回路層上のビアを囲む導体である。

回路層の特徴パターンはその寸法によっても説明される。例えば、導体の間隔は2つの隣接する導体部材の間の最も近い端から端までの距離であり、ピッチは1つの導体ラインの中心から隣接するラインの中心までの距離であり、導体の幅は個々の導体の1つの端から向かいあった端までの距離である。

通常、PWB回路層は、フォトレジスト／エッチング法によりパネルのクラッドに形成される。通常、パネルは1以上のシングルサイドもしくはダブルサイドPWBに切断される。少なくとも1つのPWB回路層をその表面に有する誘電層は、以後加工パネルと呼び、この回路層は電気部品を受け入れる状態ではないが、多層PWBの製造において他の加工されたパネルと積層することができる。フ

ォトレジスト／エッチング法を用いて銅クラッドパネルからダブルサイドPWBを製造する通常の方法は、Printed Circuit Board Basics 2版、M. Flatt, Miller Freeman, San Francisco, 1992 に記載されている。

通常、多層プリント配線板は、両側に回路層を有する2つの加工されたパネルを積層することによって形成される。この加工されたパネルは通常プレプレグを用いて互いに積層される。ガラスーエポキシベース材料を含むPWBの形成において、プレプレグは通常一部硬化したガラスーエポキシフィルムである。プレプレグへの回路層の接着を促進する化合物により回路層を処理することにより、積層用の加工されたパネルがさらに製造される。加工されたパネルとプレプレグの層が交互にダイに入れられる。加工されたパネル及びプレプレグに加えて、ダイに底層と上層としてプレプレグ及び金属ホイル層（通常銅）が入れられる。プレプレグ、加工されたパネル及び金属ホイルはダイに熱及び圧力を加えることによ

って積層される。積層後、プレpregとホイルは積層体上に外部クラッドを形成する。次いでこの積層体は上記ダブルサイドPWB法もしくは同様の方法を用いて加工され、多層PWBを形成する。

コンピュータ及び携帯電話のような電子装置において、大きさを小さくしかつ計算速度及び能力を高めるために、プリント配線板は回路密度を高めかつ体積を小さくしなければならない。PWB回路密度は部品を接続する導線の数に比例し、PWB表面の平方インチに結びつく。PWB回路密度を高めかつ体積を小さくするためには、より薄い誘電ベース材料層、より薄いクラッド層、より近い導体の間隔、よりせまい導体の幅、及びより小さな直径のバイアの穴を用いることが必要である。

回路密度の高いマルチチップモジュール (MCM) の開発が進み

、直接表面設置チップ技術、例えばタブ導線フレーム、ワイヤボンド及びフリップチップ設置がますます用いられるようになり、チップはICチップ用に小さくなっている。チップは直接表面設置され、MCMは熱サイクルに付されるため、配線板—チップの熱膨張係数 (CTE) が一致しないことによってチップが破壊し又はチップとPWBとの接続が不良になる。従って、XY面におけるCTEは、使用の間のチップの破壊を防ぎ及び／又は板とチップの間の接続の不良を避けるためにチップのCTEに近いことが必要である。XY面はPWB回路とベース材料層により規定される面と同じである。このことは、ベース材料層がシリコンをベースとするICチップのCTEに近いXY面のCTEを有することが必要であることを意味する。

PWBの形成において重要な点は、バイアのような回路の特徴パターンがPWBの他の特徴パターンに対してその使用しようとする位置に適合する程度である。使用しようとする位置への適合度はレジストレーションと呼ばれる。レジストレーションが適していないことから生ずるPWB欠陥は、しばしば積層する間におこる。永久的なベース材料の変形及び誘発される応力によって、積層する間のレジストレーションは不正確になる。この誘発される応力はベース材料と回路層の間の熱膨張係数 (CTE) が一致しないことより生ずる。従って、ベース材料

層が反りのような応力によって誘発されるレジストレーションの欠陥に耐える十分な強度及び剛性を有することが有利である。また、ベース材料が示す積層工程の間の収縮のよう永久的な変形が最小であることも有利である。

市販入手可能な誘電ベース材料は、さらなるPWBサイズの低下、PWB回路密度の増加、及びPWB高周波信号伝達速度の増加を制限しはじめている。ガラスーエポキシベース材料層は、強化ガラ

ス繊維マットに伴う断続的な粗さを示す。この粗さは、回路の薄さを決定するベース材料及びクラッドの薄さを制限する。さらに、ガラスーエポキシ層は通常、XY面において12~17ppm/°Cの間の一次熱膨張係数(CTE)を有し、一方、シリコンより製造されたICは3ppm/°CのオーダーのCTEを有する。この不適合はチップもしくはチップとPWBの結合の破壊を引き起こす。ガラスーエポキシベース材料は4.5の高い誘電率を有する。この高い誘電率は高周波回路の信号伝達をかなり遅くする。さらに、ガラス強化のため、ガラスーエポキシベース材料は高分子ベース材料よりもドリルビット磨耗を速くする。

さらに最近のベース材料は、ガラスーエポキシベース材料に伴う問題を解決することが試みられた。例えば、繊維強化(ケブラー(Kevlar)及びグラファイト強化)ポリイミドベース材料が開発された。しかしながら、これらの材料は、水分吸収性が高く、コストが高く、誘電率が高く(>3)、そしてケブラーは銅クラックに対する接着性が低いといった欠点を有している。

ガラスーエポキシベース材料の問題(例えば高い誘電率)を解決するために充填材入りポリテトラフルオロエチレン(PTFE)も用いられた。充填材はその固有の剛性が低いため、PTFEにおいて必要である。PTFE充填材は、ガラスーエポキシベース材料層においてガラス強化に問題を引き起こす傾向にある。PTFEベース材料は温度に対してXY面において大きな潜在的変形を示す。PTFEの大きな潜在的変形は多層PWBにおいて達成できるレジストレーションを制限する。

液晶ポリマー(LCP)ベース材料が最近開発された。LCPは通常、固くて強いポリマーであり、しばしば3未満の誘電率を有する。しかしながら、LCP

は金属クラッドに対する接着性が低い。

また、LCPは通常不均等な熱膨張係数（CTE）を示す。特に、LCPは、銅のCTEよりもかなり高いZ方向のCTEを示す傾向にある。このZ方向はXY面に対して垂直な方向である。MCM操作の間の熱サイクルのため、銅-LCPの間のCTEの不適合は応力を引起し、バイアの銅めっきを破壊する。バイアの直径が小さくなると、バイアの直径の逆二乗によりバイアの銅めっき応力が高くなる。従って、LCPベース材料層を有する多層PWBにおいてバイアの直径を小さくすることは困難である。

従って、回路密度が高くかつ高周波信号伝達が速いシングルサイド、ダブルサイド、もしくは多層PWBに形成することができるパネルを提供することが望ましい。本発明のPWB、特に多層PWBは、薄いベース材料層、薄い回路層、せまい導体幅、密な導体間隔及び小さな直径バイアを有するものとすることができる。

本発明の態様は、少なくとも一面に導電層が接着している、25℃において200MPaよりも高い引張強度を有するポリイミドベンズオキサゾール（PIBO）のフィルムである。この引張強度はASTM D-638-87Bにより測定したものである。導電層が結合したPIBOフィルムは、パネル、シート、もしくは加工パネルとすることができる。

本発明の他の態様は、少なくとも1つの誘電層と少なくとも1つの回路層を有し、少なくとも1つの誘電層がASTM D-638-87Bにより測定し25℃において200MPaよりも高い引張強度を有するPIBOフィルムであるプリント配線板である。本発明のこの態様は前記PWBの製造に用いることができる。

本発明によれば、ガラスエポキシ法と比較して、誘電ベース材料層がより薄く、導体がより薄く、導体間隔がより密であり、導体幅がよりせまく、そしてバイアの直径がより小さなPWBを製造す

ることができる。従って、本発明を用いて、期待されているサイズの減少並びに現在及び将来の電子装置の計算要件を満たすことのできる、小さな、回路密度の

高い、信号伝達の速いMCMを製造できるであろう。

本発明の第一の態様において、1もしくは2つの導電層に接着しているPIBOフィルムは、例えば長いシート、パネルもしくは加工パネルとすることができる。この長いシートはロールにしてもよい。切り取りすることを最小にするため、クラッドが形成されたPIBOシートの幅は好ましくは特定のパネルと同じ幅である。

導電層はどのような導電性金属であってもよい。好ましくは、この金属は銅、アルミニウムもしくはこれらの合金である。

導電層の厚さは好ましくは50 μm 未満、より好ましくは17 μm である。

小さな回路密度の高いPWBを形成するため、薄いクラッドもしくは薄い回路層に結合した薄いベース材料を有することが有利である。ベース材料層として用いられるPIBOフィルムの好ましい厚さは125 μm 未満であり、最も好ましくは50 μm 未満である。PIBOの剛性、高い強度、及び表面の滑らかさのため、25 μm 以下の薄いベース材料層が可能である。しかしながら、PIBOフィルムは少なくとも5 μm の厚さを有することが好ましい。

PIBOフィルムは、ガラス繊維及びセラミックス粒子のような充填材を含んでいてもよい。しかし、充填材を含まないPIBOを用いることが好ましい。充填材を含まないベース材料層は、充填材を含むベース材料と比較して滑らかな表面を有する。滑らかな表面はより薄い回路層を可能にする。

あらゆるPIBOポリマーをフィルムとしてよく、PWB誘電層として機能する。PIBOは以下の物性、高い剛性、高い強度、低

い誘電率、シリコンのCTEに近いXY面のCTE、100ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 未満のZ面のCTE、及び300 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱した際の低い熱変形、の少なくとも1つを有することが好ましい。1以上の好ましい特性を達成するために充填材を用いてもよいが、充填材を含まないPIBOが好ましい特性をみたとすることが好ましい。

ポリイミドベンズオキサゾールは通常、二無水物モノマーとジアミノベンズオキサゾールモノマーの反応生成物であるポリアミド酸をイミド化することにより製造される。イミド化はポリアミド酸のアミド酸結合の縮合反応であり、結果と

してポリイミドベンズオキサゾールのイミド結合を形成する。1994年10月31日出願の同時継続出願No. 331, 775 の「ポリアミド酸及びポリイミドベンズオキサゾールフィルムへのポリアミド酸の転化方法」、及び1995年4月24日出願（出願番号はまだ不明）の「ポリマー酸前駆体並びに高分子量ポリアミド酸及びポリイミドベンズオキサゾールの製造方法」において、PIBOフィルムを形成するための方法及び反応体が記載されている。PIBOフィルムが形成される好ましいポリアミド酸は、ピロメリット酸二無水物と5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズオキサゾール、ピロメリット酸二無水物と2,6-(4,4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:5,4-d']ビスオキサゾール、ピロメリット酸二無水物と2,2'-p-フェニレンビス(5-アミノベンズオキサゾール)の反応生成物である。

特に硬質PWBに対して、固くかつ強力なベース材料層を有することが有利であるため、0.5GPa以上の弾性率を示すPIBOフィルムが好ましい。ASTM D-638-87Bにより測定した、250MPa以上の引張強度も好ましい。5MPaより高い弾性率を有するPIBOフィルムがより好ましい。300MPaより高い引張強度を有するPIBOフィルムもより好ましい。

表面に設置されたICチップの破壊を最小にするため、ベース材料層として用いられるPIBOフィルムは、 $-55^{\circ}\text{C}\sim 125^{\circ}\text{C}$ において $1\sim 7\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ のXY面一時CTEを有することが好ましい。このPIBOフィルムは $-55^{\circ}\text{C}\sim 125^{\circ}\text{C}$ において $100\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 未満のZ方向CTEを有することが好ましい。

高い周波数において信号伝達を速くするため、PIBOフィルムは1MHz～1GHzにおいて2～3.3の誘電率を有することが好ましい。このPIBOフィルムの誘電正接は、テストIPC 650 2.5.8Aにより測定し、最大0.01であることが好ましい。

位置合わせの問題を最小にするため、IPC 650 2.2.4Aにより測定して0.02パーセント未満の永久横方向変形率を有するPIBOフィルムも好ましい。

本発明の第一の態様の実施において、PIBOフィルムを形成しなければならない。通常、PIBOフィルムを製造するため、二無水物モノマーとジアミノベンズオキサゾールを溶媒中で反応させることによりポリアミド酸を製造する。得

られるポリアミド酸は通常この溶媒に可溶である。このポリアミド酸／溶媒をポリアミド酸溶液と呼ぶ。このポリアミド酸溶液又はポリアミド酸を溶液中でイミド化することにより形成されるPIBO溶液をフィルムに成形する。ポリアミド酸溶液をフィルムに成形した場合、これはその後イミド化されてPIBOフィルムを形成する。このPIBOフィルムをその後熱処理し、残留溶媒をすべて除去し、フィルム特性を高めてもよい。

通常、二無水物モノマー及びジアミノベンズオキサゾールモノマーは溶媒中で反応される。この溶媒は通常極性の、非プロトン性溶媒、例えばN,N-ジメチルアセトイミド、N-メチルピロリジノン、1,3-ジメチル-5-イミダゾリジノン、N,N-ジメチルホルムアミド、1,

1,3,3-テトラメチルウレア、又はN-シクロヘキシルピロリジノンである。1種以上の極性非プロトン性液体の混合物も溶媒として用いてよい。ポリアミド酸溶液の成形前に、熱を加えることにより、もしくはポリアミド酸に対して非溶媒である溶媒を用いて前記溶媒を除去することにより、又はこの両者の組合せにより前記溶媒の一部を除去してもよい。溶媒を除去するための温度は、好ましくはポリアミド酸のイミド化を起こす温度より低いことが好ましい。ポリアミド酸は通常イミド化するまで溶媒の一部と結合し、従って蒸発により10重量パーセント未満まで溶媒レベルを低下させることは困難である。

ポリアミド酸PIBOイミド化生成物はポリアミド酸溶液の溶媒に不溶であり、好ましくはイミド化前のポリアミド酸溶液がフィルムに形成される。押し出しのような剪断を含む方法を用いて、支えられていないフィルムを形成してもよい。ポリアミド酸溶液を適当な基材上にコーティング、キャスト、デッピングもしくはスプレーすることによってポリアミド酸溶液を成形しフィルムを形成してもよい。適当な基材は、ガラス、アルミニウム、ステンレススチール、シリコン、銅、ポリイミドフィルム、テトラフルオロエチレンフルオロカーボンポリマー（商標テフロンとして市販されている）を含む。基材からのフィルムの剥離を容易にするため、フッ素化ポリマーもしくはシリコンオイルのような剥離剤を用いてもよい。

ポリアミド酸P I B Oイミド化生成物がポリアミド酸溶液の溶媒に可溶である場合、ポリアミド酸溶液をフィルムに形成することが通常必要なく、望ましくないかもしれない。従って、ポリアミド酸溶液中のポリアミド酸を、まずイミド化し、次いで上記のようにしてフィルムに形成する。

形成方法にかかわらず、P I B Oへのポリアミド酸のイミド化は、加熱することによりもしくは触媒を用いることにより、又はこの組合せにより行ってよい。ポリアミド酸はポリアミド酸溶液又は溶媒の一部を除去した後のポリアミド酸溶液を加熱することによりP I B Oにイミド化される。ポリアミド酸溶液又は溶媒の一部を除去した後のポリアミド酸溶液に触媒を加えてもよい。用いてよい触媒は、無水酢酸、無水プロピオン酸、ケテン及びイソ酪酸二無水物のような脱水剤を含む。これらの触媒は単独で用いてもよいが、最も好ましくは、有機塩基、好ましくは無機塩を形成しないものと共に用いられる。その例は、ピコリン、ピリジン、イソキノリン、トリエチルアミン、ルチジン又はこれらの混合物である。フィルムを形成する前もしくは形成後に熱を加えても、又は触媒を添加してもよい。

本発明において、ポリアミド酸をP I B Oにイミド化するために熱を使用することが好ましい。驚くべきことに、高い引張強度及び伸び率を有するP I B Oフィルムを与える加熱工程を用いることがさらに好ましい。通常、この方法は以下の加熱工程を含む。まず、185 °C～280 °C、より好ましくは185 °C～240 °C、最も好ましくは230 °Cにおいて少なくとも5分間、かつ90分以下、より好ましくは10～80分間、最も好ましくは15～75分間、好ましくは水分を含まない空気中もしくは不活性雰囲気中で、フィルムをイミド化する。その後、イミド化されたフィルムを、好ましくは250 °C以上、好ましくは300 °C以上、600 °C未満かつ得られるP I B Oのガラス転移温度以下の温度で少なくとも10秒間加熱することによってさらに熱処理してP I B O特性を向上させる。より好ましくは、このさらなる熱処理は250 °C～350 °Cの低い温度において空気中もしくは不活性雰囲気中で行われ、次いで350 °C～500 °Cの第二の高い温度におい

て空気中もしくは不活性雰囲気中で行われる。この不活性雰囲気は最も好ましくは窒素である。

P I B Oフィルムを製造後、導電層を前記P I B Oフィルムに接着して、例えばシート、パネルもしくは加工パネルを形成しなければならない。次いで、導電層が接着したP I B OフィルムをPWBに加工してもよい。

導電層は、導電性ホイル上にポリアミド酸フィルムを直接形成し、次いでポリアミド酸溶液をイミド化してP I B Oフィルムを形成することによってP I B Oフィルムに接着してもよい。好ましくは、このホイルは銅、アルミニウムもしくはこれらの合金である。このホイルは本発明のP I B Oフィルムの導電層として機能する。このホイルへのP I B Oフィルムの接着は、3-アミノプロピルトリエトキシシランのような接着促進剤の使用によって促進される。

導電層は、蒸着、無電解めっき、電気めっき、スパッタリング及びこれらの組合せのような方法によってP I B Oフィルムに接着してもよい。蒸着、スパッタリング、及び電気めっきは、Electronic Packaging and Production, 1992 年5月、p. 74-76 に記載されている。蒸着、スパッタリング、電気めっき、及び無電解めっきは、Handbook of Tribology Materials, Coatings, and Surface Treatments, B. Bhushan & B. K. Gupta. Chapter 9 - 10, McGraw-Hill, Inc., 1991 に詳細に記載されている。

その後の層の接着を促進するために、種金属／金属酸化物層をP I B Oフィルムに設けてもよい。種金属／金属酸化物の例は、ニッケル、クロム、チタン、鉄、モリブデンもしくはジルコニウムを含み、銅のようなその後の金属の付着を促進するために最初に用いてよい。種層は、無電解めっき、スパッタリング及び蒸着のような種々の方法により設けることができる。P I B Oの表面への導電層も

しくは種層の接着を促進するためにP I B Oフィルム表面を化学処理、プラズマ処理、もしくはイオン処理してもよい。

蒸着において、抵抗加熱、レーザー、及びプラズマのような熱源により、真空中において材料を蒸発させ、次いでこの材料をP I B Oフィルム上で凝縮させる。この方法は比較的速いが、好ましくは0.2 μm の層の厚さに制限される。蒸着

した層上に電気めっきもしくは無電解めっきすることによりさらに厚い層を形成することができる。PIBOフィルムの接着は上記のような処理により促進される。

スパッタリングはPIBOフィルムを真空チャンバーに入れることを含み、この真空チャンバー内で付着される材料は真空チューブ内でカソードとして機能する。このカソードにはガスからのイオンが衝突し、続いて放出された材料のイオンがPIBO上に付着する。この付着法により通常、PIBOフィルム上に500nm以下のコーティングが形成される。付着された層上に無電解めっきにより、さらに厚い導電層が形成される。PIBO表面を上記のようにして事前に処理してもよい。

PIBOフィルム上への金属フィルムの電気めっきにおいて、この方法は通常、PIBOフィルムの化学処理、プラズマ処理及びイオン事前処理のような表面処理により開始し、次いで上記のような方法により薄い種金属／金属酸化物バリアが付着される。次いで種金属層上に金属を所望の厚さまで連続的に電気めっきする。通常、この金属は、付着される元素（金属）のイオンを含む塩の水溶液から、この水溶液に電流を通すことによってめっきされる。ここでPIBOはカソードとして機能し、アノードは付着される金属である。PIBOフィルムの長いロールをひろげ、このフィルムを水溶液に通すことによって金属が連続的に電気めっきされる。

PIBOフィルムに導電層を接着するために無電解めっき法（化学還元付着）を用いてもよい。PIBOを上記のように前処理してもよい。導電層、好ましくは銅、を通常水溶液である槽からPIBO上にめっきする。この槽は通常金属塩、還元剤、錯体形成剤、緩衝剤、促進剤及び抑制剤を含む。この金属塩は金属の源である。還元剤は、金属塩を水に溶解することにより形成される金属イオンの還元からの電子を供給する。錯体形成剤は反応に有効な遊離金属を制御する。緩衝剤は工程の間の槽のpHを維持する。促進剤は反応速度を高めることを促進する。抑制剤は還元反応を制御する。この工程を促進するため通常加熱も用いられる。通常、硫酸銅（ CuSO_4 ）が塩として用いられ、ホルムアルデヒドが還元剤と

して用いられる。

導電層、好ましくは銅、アルミニウムもしくはこれらの合金、をPIBOフィルムに接着するために用いてよい他の方法は、接着剤を用いて前記金属のホイルをPIBOフィルムに結合させることである。好適な接着剤は、エポキシ、シアネートエステル、ポリイミド、及びポリアミド酸を含む。この接着剤は液体、粉末もしくはフィルムの形態であってよい。この接着剤は金属ホイル、PIBOフィルムもしくはこの両者に塗布してよい。この接着剤はキャストイング、ディッピング、スプレーもしくはプレスによって塗布してよい。PIBO及び金属ホイルは熱及び圧力を加えることにより前記ホイルとフィルムを積層することにより互いに接着される。

PIBOフィルムを導電層に接着した後、PIBOフィルム及び接着された層を特定の大きさに切り取り、例えばパネルもしくは加工パネルを形成する。この切り取りは、レーザーカッティング、機械のこ引き及び水流カッティングのような方法により行ってよい。

少なくとも1つのPIBO誘電層を有するPWBはシングルサイド、ダブルサイド又は多層PWBであってよい。シングルサイド及びダブルサイドPWBにおいて、このPWBはPIBO誘電層及び1もしくは2つの回路層を有する。この回路層は部材の設置及び／又は相互連絡手段、及び外部デバイス、電源、及び／又は設置への接続手段を与える。PIBO誘電層は、回路層及び／又は回路層パターンの間を絶縁する手段を与え、かつPWBを機械的に支持する。

本発明のPWBは硬質でも可撓性であってもよい。通常、PIBO誘電層を有する多層PWBは実質的に硬質である。PIBO誘電層を有するシングルサイド及びダブルサイドPWBは可撓性であってもよい。

本発明のPWBはPIBO誘電層を含むため、回路層の厚さを50 μm 未満、好ましくは17 μm 未満にすることができる。同じ理由のため、本発明は、回路層に1以上のより望ましい回路パターン、例えば100 μm 未満の幅の少なくとも1つの導体ライン、100 μm 未満の少なくとも1つの導体間隔、200 μm ～ランドのない環状穴リング(0 μm)の少なくとも1つの環状穴リング及び200 μm 未満の

直径の少なくとも1つのバイアを有することを可能にする。前記回路層及び／又はパターンは好ましくは前記P I B O層に接着される。好ましくは、この回路層は銅、アルミニウムもしくはこれらの合金である。

本発明のシングルもしくはダブルサイドPWBは従来の方法により形成してよい。例えば、前記シングルもしくはダブルサイドPWBは、シングルサイドPWBを形成するためにほとんど改良しないでダブルサイドPWBについての前記のフォトレジスト／エッチング法により製造してよい。本発明のシングルもしくはダブルサイド

PWBは、これらを製造するための特定の方法に限定されない。

本発明の多層PWBにおいて、このPWBは、少なくとも1つのバイアにより接続された多くの誘電層と回路層が交互に配置されて構成されている。最も簡単な多層PWBは3つの回路層及び2つの誘電ベース材料層を有する。より多くの層を有するPWBが一般的となっており、本発明により達成される。

本発明の多層PWBにおいて、PWBの外面を含む回路層は、I Cチップ、抵抗及びコンデンサーのような電子部品を取りつける面を提供し、前記部品を電氣的に接続する。PWBの内部の回路層は通常、取りつけた部品、外部デバイス、電源及び接地の間を電氣的に接続する。ベース材料層は通常PWBに剛性を与え、回路層の間を絶縁し、そして回路層の導体の間を絶縁する。誘電接着層は通常回路層の間を結合し、回路層の間を絶縁し、そして回路層の導体の間を絶縁する。

P I B Oは熱硬化性もしくは熱可塑性ポリマーではないので、通常接着誘電層としては用いられない。従って、本発明の多層PWBにおいて、このPWBは通常ベース材料層となり、他の材料が接着誘電層となる。しかしながら、イミド化されるとP I B Oとなるポリアミド酸を多層PWBの製造の間に接着剤として用いてよく、その後P I B O接着誘電層を形成する。接着剤がコートされたP I B Oフィルムを用いて多層PWB工程において層を積層し、その後P I B O誘電接着層を形成してもよい。誘電接着層は積層後に回路層とP I B O層に接着する材料であればよい。好ましくは、この接着誘電層はP I B O層の誘電率に近い、好

ましくは4.5未満の誘電率を有する。エポキシ、シアネートエステル、及びポリイミドのような接着剤より形成される誘電接着層を用いてもよい。前記接着層はセラミックス粒子もしくは繊維のような充填材を有していてもよい

。好ましくは、2つのPIBO加工パネルを厚さ130 μm 未満、より好ましくは50 μm 未満の接着層により接着する。

本発明のPWBは望ましくはIPC 650 2.6.6Bテストに耐え、これは-55~125℃のPWB熱サイクルの信頼性を示す。

本発明の多層プリント回路板は、両面に回路層を有する2以上の加工パネル（この加工パネルのPIBOベース材料層を有する）を積層することを含む方法により形成される。加工されたパネルは通常上記接着剤を用いて積層される。この接着剤は乾燥粉末、液体、フィルムもしくはペーストであってよい。好ましくは、この接着剤はフィルム（プレプレグ）の形態である。PIBO加工パネルは接着層の接着を促進するために処理してもよい。この処理は、軽石、プラズマ、化学処理もしくはコーティング処理により洗浄することを含む。加工パネルとプレプレグの交互の層はダイに入れられる。加工パネル及びプレプレグに加え、ダイ中の底及び上層としてプレプレグに次いで金属ホイル層（通常銅）を有することが一般的である。このプレプレグ、加工パネル及び金属ホイルはダイに熱及び圧力を加えることによって積層される。積層後、このプレプレグ及びホイルは積層体上に外部クラッドを形成する。この積層体は次いで適当な方法により加工され、電気部品を容易に設置することのできる外部回路層を形成する。この外部層の形成は、バイアを形成することを含み、これは、機械的ドリル、レーザードリル、もしくはプラズマアブレーションのような方法により行われる。最後に、積層された加工パネルが1以上の多層PWBを含む場合、このPWBは、加工パネルを切り取る方法により積層された加工パネルを切り取ることによって仕上げられる。

本発明の好ましい実施態様は、PIBOである少なくとも1つの誘電層を有するPWBであり、このPWBは少なくとも160 リード

／平方インチの回路密度を有する。他の最も好ましい態様は、表面設置された電子部品（IC）を有するMCMであり、PWBは少なくとも1つのPIBO誘電層を有し、このPWBの回路密度は160 リード／平方インチより高い。

本発明の実施例を以下に示すが、これは本発明を限定するものではない。

実施例

PIBOフィルムの形成及びPIBOフィルムへの導電層の接着例1A

冷却器を有するDean-Starkトラップ及び攪拌手段を取りつけた三口の25mlのフラスコに、230ml のN-メチルピロリジノン(NMP)及び40mlのトルエンを加えた。フラスコを窒素で穏やかにパージした。トルエンを蒸発させた。室温において攪拌しながら12.976g の5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズオキサゾール (pDAMBO) 及び10.0mlの無水DMAcで洗浄した12.565g の二無水ピロメリット酸 (PMDA) を加えた。室温において68時間後、得られたポリアミド酸をN-メチルピロリジノン(NMP)で希釈し、これは3.75g/dLのインヘレント粘度を有していた。

攪拌手段、入口アダプター及び出口アダプターを備えた、窒素雰囲気乾燥した三口の250ml の丸底フラスコに80g の上記ポリアミド酸溶液を加えた。60体積パーセントの1,3-ジメチルイミダゾリジノンと40体積パーセントのN-メチルピロリジノンの混合物(DMI/NMP)12.1ml をフラスコに加え、室温において一晩攪拌した。氷浴でフラスコを冷却し、アスピレータにより脱気した。フラスコを窒素により大気圧に戻した。

得られたポリアミド酸の12.5重量パーセント溶液を25ミクロンフ

ィルムとしてガラス上にキャストした。このフィルムを対流オーブンにおいて60℃で45分間加熱し、ガラスから剥がし、アルミニウムフレームに固定した。次いで対流オーブンに入れ、225℃に20分間、300℃に20分間加熱し、そして300℃に1時間保持し、次いで室温に冷却した。そして窒素雰囲気において30℃で27分間、400℃に75分間加熱し、400℃に12時間保持し、次いで室温に冷却した。

上記方法を繰り返して51 μ m のフィルムを製造した。

このフィルムの引張強度は308MPaであり、その引張弾性率は11GPa であり、そしてその破断伸び率は8.5 パーセントであった。

例1 B

以下の方法を用いて一面に厚さ $9\mu\text{m}$ の銅クラッドを有するPIB0フィルムを製造した。例1 Aの方法により製造した $25\mu\text{m}$ のPIB0フィルムを、45重量パーセント水酸化カリウム、10重量パーセントエチレンジアミン、及び10重量パーセントエチレングリコールを有する均質な水溶液中で45～75秒間化学処理した。この方法はフィルムの厚さを10パーセント低下させ、フィルムの表面を容易に湿らせて、その後に付着される槽の接着を促進する。厚さ数ミクロンのニッケルの種層を化学処理したPIB0フィルムに設けた。ニッケル種層を設けた後、硫酸銅槽中でニッケル種層上に 30amps/ft^2 で45分間電気めっきにより銅層を付着させた。

例1 Bの方法を繰り返して一面上に厚さ $17\mu\text{m}$ の銅クラッドを有する厚さ $25\mu\text{m}$ のPIB0フィルムを製造した。例1 Bの方法を繰り返して一面上に厚さ $35\mu\text{m}$ の銅クラッドを有する厚さ $25\mu\text{m}$ のPIB0フィルムを製造した。例1 Bの方法を繰り返して一面上に厚さ $9\mu\text{m}$ の銅クラッドを有する厚さ $51\mu\text{m}$ のPIB0フィルムを製造した。例1 Bの方法を繰り返して一面上に厚さ $17\mu\text{m}$ の銅クラッドを有する厚さ $51\mu\text{m}$ のPIB0フィルムを製造した。例1 Bの方法を繰り返して一

面上に厚さ $35\mu\text{m}$ の銅クラッドを有する厚さ $51\mu\text{m}$ のPIB0フィルムを製造した。

例1 Bの方法を繰り返して両面上に厚さ $9\mu\text{m}$ の銅クラッドを有する厚さ $25\mu\text{m}$ のPIB0フィルムを製造した。例1 Bの方法を繰り返して両面上に厚さ $17\mu\text{m}$ の銅クラッドを有する厚さ $25\mu\text{m}$ のPIB0フィルムを製造した。例1 Bの方法を繰り返して両面上に厚さ $35\mu\text{m}$ の銅クラッドを有する厚さ $25\mu\text{m}$ のPIB0フィルムを製造した。例1 Bの方法を繰り返して両面上に厚さ $9\mu\text{m}$ の銅クラッドを有する厚さ $51\mu\text{m}$ のPIB0フィルムを製造した。例1 Bの方法を繰り返して両面上に厚さ $17\mu\text{m}$ の銅クラッドを有する厚さ $51\mu\text{m}$ のPIB0フィルムを製造した。例1 Bの方法を繰り返して両面上に厚さ $35\mu\text{m}$ の銅クラッドを有する厚さ $51\mu\text{m}$ のPIB0フィルムを製造した。

例1 C

以下の方法を用いて一面に厚さ $9\mu\text{m}$ の銅クラッドを有するPIB0フィルムを製造した。その後付着される層の接着を促進するため、例1 AのPIB0フィルムを、

500 ワットのRFパワーにおいて5～30分間75～125 ミリトル圧力で75標準立方センチメートル/分(SCCM)のアルゴンもしくはアルゴン/酸素ガス流を用いてMRC 603 スパッタリングシステムにより発生させたプラズマを用いて処理した。厚さ1000オングストロームの銅の種層をこのプラズマ処理したPIB0フィルム上にスパッタリングにより付着させた。30amps/ft²で45分間、0.5 オンス/ft²において標準硫酸銅槽内での電気めっきにより、銅のより厚い層(9 μm)をスパッタリングされた銅の層上に付着させた。

例1 Cの方法を繰り返して一面上に厚さ17 μm の銅クラッドを有する厚さ25 μm のPIB0フィルムを製造した。例1 Cの方法を繰り返して一面上に厚さ35 μm の銅クラッドを有する厚さ25 μm のPIB0フ

ィルムを製造した。例1 Cの方法を繰り返して一面上に厚さ9 μm の銅クラッドを有する厚さ51 μm のPIB0フィルムを製造した。例1 Cの方法を繰り返して一面上に厚さ17 μm の銅クラッドを有する厚さ51 μm のPIB0フィルムを製造した。例1 Cの方法を繰り返して一面上に厚さ35 μm の銅クラッドを有する厚さ51 μm のPIB0フィルムを製造した。

例1 Cの方法を繰り返して両面上に厚さ9 μm の銅クラッドを有する厚さ25 μm PIB0フィルムを製造した。例1 Cの方法を繰り返して両面上に厚さ17 μm の銅クラッドを有する厚さ25 μm のPIB0フィルムを製造した。例1 Cの方法を繰り返して両面上に厚さ35 μm の銅クラッドを有する厚さ25 μm のPIB0フィルムを製造した。例1 Cの方法を繰り返して両面上に厚さ9 μm の銅クラッドを有する厚さ51 μm のPIB0フィルムを製造した。例1 Cの方法を繰り返して両面上に厚さ17 μm の銅クラッドを有する厚さ51 μm のPIB0フィルムを製造した。例1 Cの方法を繰り返して両面上に厚さ35 μm の銅クラッドを有する厚さ51 μm のPIB0フィルムを製造した。

上記例のクラッドはすべてIPC-TM-650, 方法2.4.9 の接着テストに合格した。

PIB0多層PWBの製造

例2

4つの回路層及び3つの誘電層を有する63.5mm×48mm×0.18mmのPWB を製造し

た。ここで誘電層はPIB0である。この多層PWB は、幅76 μm の導体、幅76 μm の導体間隔、ピッチ152 μm 、 直径203、305 及び508 μm のバイアホール、を含む。

このPWB は以下の方法により形成した。例1 Bの厚さ9 μm の銅のシングルフェースクラッドを有する厚さ25 μm のPIB0フィルム2つをDuPont Riston 9015 (商標) フォトレジストをコートし、アー

トワークフォトツールでマスクし、紫外線に露光した。2重量パーセント炭酸ナトリウム水溶液中でレジストを現像した。このフォトレジストにより保護されていない銅を過酸化硫酸溶液によりエッチングによって除去した。残っているフォトレジストを苛性溶液を用いてエッチングにより除去し、次いで表面を軽石を用いて洗浄した。各PIB0フィルムは回路層を有する面を1つ有している (PIB0-回路フィルム)。

2つのPIB0-回路フィルム、2つの銅ホイル及び3つのプラズマエッチングされたPIB0フィルム(各面はエポキシ接着フィルムに結合している (PIB0エポキシ接着フィルム))を積層ジグに入れた。以下のようにして層を積層ジグ内で重ねた。

(第一の層) 銅ホイル、(第二の層) PIB0エポキシ接着フィルム、(第三の層) PIB0-回路フィルム、(第四の層) PIB0エポキシフィルム、(第五の層) PIB0-回路フィルム、(第六の層) PIB0エポキシ接着フィルム、(第七の層) 銅ホイル。PIB0-回路フィルムの回路層はこの積み重ね中で第四の層と面している。このジグ及び積み重ねを排気した弾性バッグ内に入れた。この排気されたバッグを事前に加熱したプレスに入れ、340 ° F において400psiで1時間プレスすることにより積み重ねを積層させた。

110,000rpmで回転するドリルを用いて、この積層体に穴を開けた。直径203、305 及び508 μm の穴を開けた。305 及び508 μm の穴については、積層体をアルミニウム/フェノール材料でカバーし、ドリルを入れる際の積層体に対するダメージを最小にした。次いでこの穴をプラズマエッチングし、破壊屑を除去し、エポキシ接着剤を剥がした。この穴に銅を無電解めっきによりバイアを形成し、次いで厚さ2.5 μm に銅を電気めっきした。

外部銅層にDupontフォトレジストをコートし、他のフォトツール

でマスクし、紫外線に露光した。2重量パーセントの炭酸ナトリムを用いてフォトレジストを現像し、露出された銅の領域を残した。この露出した銅に電気めっきにより $3\mu\text{m}$ の銅をめっきし、次いで $2.5\mu\text{m}$ のニッケルからなるエッチレジストを重ね、次いで電気めっきにより $0.25\mu\text{m}$ の金を付着させた。過酸化硫黄によりフォトレジストを有する銅を除去した。エッチレジストでコートされた銅は残っており、外部回路層を構成する。この外部回路層にハンダマスクを加え、ラインのような電気部品の取付けに用いられない外部回路パターンを保護した。

例2の方法により、同じ多層PWBを形成し、例1Cの厚さ $9\mu\text{m}$ のシングルフェイス銅クラッドを有する厚さ $25\mu\text{m}$ のPIBOフィルム2つについて繰り返した。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| | | |
|--|---|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 H05K1/03 | | Int. oral Application No. PCT/US 96/06202 |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H05K | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | EP,A,0 393 826 (HDECHST CELANESE CORP.) 24 October 1990 see page 11, line 23 - line 39; claims 11-14 --- | 1,7,18 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 18, no. 291 (C-1208), 3 June 1994 & JP,A,06 056992 (UNITIKA), 1 March 1994, see abstract ----- | |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| * Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 16 July 1996 | | Date of mailing of the international search report 05. 08. 96 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 qpo nl, Fax (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Mes, L |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 96/06202

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP-A-393826 | 24-10-90 | US-A- 4980447 | 25-12-90 |
| | | CA-A- 2010772 | 09-09-90 |
| | | DE-D- 69026297 | 09-05-96 |
| | | JP-A- 3200838 | 02-09-91 |
| | | US-A- 5071948 | 10-12-91 |
| ----- | | | |

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第2部門第4区分
 【発行日】平成15年9月9日(2003.9.9)

【公表番号】特表平11-505184
 【公表日】平成11年5月18日(1999.5.18)
 【年通号数】
 【出願番号】特願平8-534134
 【国際特許分類第7版】

B32B 27/34
 C08G 73/06
 H05K 1/03 610

【F I】

B32B 27/34
 C08G 73/06
 H05K 1/03 610 N

手 続 補 正 書

平成15年4月28日

特許庁長官 太 田 信一郎 殿

1. 事件の表示

平成8年特許願第534134号

2. 補正をする者

名称 ミシガン モルキュラー インスティテュート

3. 代 理 人

住所 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37豪ビル

青和特許法律事務所 電話 03-5470-1900

氏名 弁護士(7751) 石 田 敬



4. 補正対象書類名

明細書及び請求の範囲

5. 補正対象項目名

明細書及び請求の範囲

6. 補正の内容

(1)(i)明細書第17頁最終行～第18頁第1行において「160リード/平方インチ」とあるを『25リード/cm²(160リード/平方インチ)』と補正します。
 (ii)明細書第18頁第3行～第4行において「150リード/平方インチ」とあるを『25リード/cm²(160リード/平方インチ)』と補正します。
 (iii)明細書第18頁第18行において「3.75g/dL」とあるを『0.037384cm³(3.75g/dL)』と補正します。

(ii)明細書第19頁第19行において「30amps/ft²」とあるを『323amps/m²(30amps/ft²)』と補正します。

(iii)明細書第20頁第17行において「75～125ミリトル」とあるを『10～16.7バスカル(75～125ミリトル)』と補正します。

(iv)明細書第20頁第21行～第22行において「30amps/ft²で45分間、0.5オンス/ft²」とあるを『523amps/m²(30amps/ft²)で45分間、305g/m²(0.5オンス/ft²)』と補正します。

(v)明細書第22頁第18行において「340° Fにおいて400psiで」とあるを『171℃(340° F)において2.76GPa(400psi)で』と補正します。

(2) 請求の範囲を別紙の通り補正します。

7. 添付書類の目録

請求の範囲

1通

請求の範囲

1. 少なくとも一面に接着された導電層を有し、25℃において200MPaより高い引張強度を有するポリイミドベンズオキサゾール（PIBO）フィルム、
2. 前記PIBOフィルムの厚さが150 μm 未満である、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール（PIBO）フィルム、
3. 前記PIBOフィルムの厚さが50 μm 未満である、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール（PIBO）フィルム、
4. 前記導電層の厚さが50 μm 未満である、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール（PIBO）フィルム、
5. 前記導電層の厚さが17 μm 未満である、請求項4記載のポリイミドベンズオキサゾール（PIBO）フィルム、
6. 前記導電層が、銅、アルミニウムもしくはこれらの合金からなる群より選ばれる、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール（PIBO）フィルム、
7. 前記ポリイミドベンズオキサゾール（PIBO）フィルムが
 - a) 無水ピロメリット酸と5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズオキサゾールとの反応生成物、
 - b) 無水ピロメリット酸と2,6-(4,4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:5,4-d']ビスオキサゾールとの反応生成物、及び
 - c) 無水ピロメリット酸と2,2'- α -フェニレンビス(5-アミノベンズオキサゾール)との反応生成物
 からなる群より選ばれる、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール（PIBO）フィルム、
8. 前記ポリイミドベンズオキサゾール（PIBO）フィルムが25℃において0.5GPaより高い弾性率を有する、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール（PIBO）フィルム、
9. 前記ポリイミドベンズオキサゾール（PIBO）フィルムが25℃において250MPaより高い引張強度を有する、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール（PIBO）フィルム、
10. 前記ポリイミドベンズオキサゾール（PIBO）フィルムが25℃において
 22. 前記誘電層がPIBOであり、前記誘電層の厚さが150 μm 未満である、請求項18記載のプリント配線板、
 23. 前記誘電層がPIBOであり、前記誘電層の厚さが50 μm 未満である、請求項22記載のプリント配線板、
 24. 少なくとも1つの回路層の厚さが50 μm 未満である、請求項18記載のプリント配線板、
 25. 少なくとも1つの回路層の厚さが17 μm 未満である、請求項18記載のプリント配線板、
 26. 少なくとも1つの回路層が、銅、アルミニウム又はこれらの合金からなる群より選ばれる、請求項18記載のプリント配線板、
 27. 前記誘電層が1kHz～1GHzの周波数範囲において2～3.3の誘電率を有する、請求項18記載のプリント配線板、
 28. 前記少なくとも1つの回路層が100 μm 未満のライン幅を有する少なくとも1つの導体を有する、請求項18記載のプリント配線板、
 29. 少なくとも1つの回路層が100 μm 未満の導体間隔を有する少なくとも2つの導体を有する、請求項18記載のプリント配線板、
 30. 少なくとも2つの導電性回路層が200 μm 未満の直径を有する少なくとも1つの相互に連結するパイアを有する、請求項18記載のプリント配線板、
 31. 少なくとも1つの回路層が0～200 μm の幅を有する少なくとも1つの環状の穴リングを有する、請求項18記載のプリント配線板、
 32. 多層プリント回路板が少なくとも1つの誘電接着層を有し、この誘電接着層が
 - a) エポキシ、
 - b) ポリイミド、
 - c) シアネートエステル、
 - d) ポリアミド酸、及び
 - e) 少なくとも1面に結合した接着剤を有するPIBOフィルム
 からなる群より選ばれる接着剤又はこの接着剤より誘導されるものである、請求項21記載のプリント配線板、

- 300MPaより高い引張強度を有する、請求項9記載のポリイミドベンズオキサゾール（PIBO）フィルム、
11. 前記ポリイミドベンズオキサゾール（PIBO）フィルムがIPC 650 2.2.4Aにより測定して0.02パーセント未満の永久変形率を有する、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール（PIBO）フィルム、
12. 前記ポリイミドベンズオキサゾール（PIBO）フィルムが-55～125℃においてXY方向に1～7ppm/℃の熱膨張係数（CTE）を有する、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール（PIBO）フィルム、
13. 前記ポリイミドベンズオキサゾール（PIBO）フィルムが-55～125℃においてZ方向に100ppm/℃未満の熱膨張係数（CTE）を有する、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール（PIBO）フィルム、
14. 前記ポリイミドベンズオキサゾール（PIBO）フィルムが25℃において5GPaより高い弾性率を有する、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール（PIBO）フィルム、
15. 前記導電層がPIBOフィルムに直接結合している、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール（PIBO）フィルム、
16. 前記導電層が接着剤によりPIBOフィルムに接着している、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール（PIBO）フィルム、
17. パネルもしくは加工パネルである、請求項1記載のポリイミドベンズオキサゾール（PIBO）フィルム、
18. 少なくとも1つの誘電層及び少なくとも1つの回路層を有し、前記少なくとも1つの誘電層が25℃において少なくとも200MPaの引張強度を有するPIBOフィルムである、プリント配線板、
19. 前記プリント配線板がシングルサイドプリント配線板である、請求項18記載のプリント配線板、
20. 前記プリント配線板がダブルサイドプリント配線板である、請求項18記載のプリント配線板、
21. 前記プリント配線板が多層プリント配線板である、請求項18記載のプリント配線板、
33. 前記プリント配線板がIPC 650 2.6.68の加熱サイクルテストに合格する、請求項19記載のプリント配線板、
34. $25\text{リットル}/\text{cm}^2$ より高い回路密度を有する、請求項21記載のプリント配線板、
35. マルチチップモジュール（MCM）がICが設置された少なくとも2つの面を有する、請求項34記載のプリント配線板、